

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 195 28 843 A 1

(61) Int. Cl. 6:
D 21 C 9/16
D 06 L 3/02
;/ C09K 15/32,15/06,
C07F 9/38,C07C
59/42,C07B 33/00,
63/00

(21) Aktenzeichen: 195 28 843.2
(22) Anmeldetag: 4. 8. 95
(43) Offenlegungstag: 6. 2. 97

AL
DE 195 28 843 A 1

(71) Anmelder:
CHT R. Beitlich GmbH, 72072 Tübingen, DE
(74) Vertreter:
Kinkelin, U., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 71065 Sindelfingen

(72) Erfinder:
Jaschinski, Thomas, 20146 Hamburg, DE; Bachus,
Herbert, Dr., 72379 Hechingen, DE; Kordsachia,
Othar, Dr., 22113 Oststeinbek, DE; Odermatt, Jürgen,
Dr., 21465 Reinbek, DE; Patt, Rudolf, Prof. Dr., 21465
Reinbek, DE

(54) Verfahren zur Stabilisierung von alkalischen peroxidenthaltenden Bleichflotten für die Bleiche von Zellstoffen und anderen Faserstoffen

(57) Zum Bleichen von Zellstoffen und anderen Faserstoffen zur Papierherstellung werden Wasserstoffperoxid bzw. peroxidabspaltende Verbindungen in alkalischen Lösungen eingesetzt. Durch die in den cellullosischen Faserstoffen in geringen Konzentrationen enthaltenen Übergangsmetallionen werden die Peroxide homolytisch zersetzt, was zu erheblichen Peroxidverlusten und durch die Reaktivität der Sauerstoffradikale zur Spaltung der Kohlehydratketten führt. In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zur Stabilisierung von alkalischen Bleichlösungen, die Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und/oder peroxidabspaltende Verbindungen enthalten und unter Sauerstoffdruck, drucklos bzw. bei hydrostatischem Druck für die Bleiche von wässrigen Faserstoffsuspensionen zur Papierherstellung oder zur Weiterverarbeitung in der chemischen Industrie genutzter Faserstoffe (Chemiezellstoffe) verwendet werden, als Stabilisator einzeln oder als Mischung eine Kombination aus dem Komplexbildnertyp 1, bestehend aus Phosphonat und/oder Poly- α -hydroxyacrylsäure, zusammen mit Komplexbildnertyp 2, bestehend aus Oxi- und/oder Polyoxyverbindungen mit 2 bis 7 C-Atomen in der Kohlenstoffkette und/oder Eiweißderivaten benutzt. Durch die Stabilisierungsmischung können bei einem erheblichen Minderverbrauch an Wasserstoffperoxid ausgezeichnete Weißgrade erzielt werden, die Fasern werden bei der Bleiche weit weniger geschädigt und die Stabilisierungsmischung wird zudem leicht abgebaut.

DE 195 28 843 A 1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Stabilisierung von wäßrigen alkalischen Bleichlösungen, die unter Sauerstoffdruck durchgeführt und in denen in situ Peroxoverbindungen gebildet werden, und/oder alkalische Bleichverfahren, wobei der wäßrige Faserstoffsuspension neben Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und/oder peroxidabspaltende Verbindungen zugesetzt werden sowie alkalische Peroxidbleichverfahren, die drucklos, bzw. nur bei hydrostatischem Druck durchgeführt werden. Weiterhin ist die Bereitstellung einer Mischung zur Stabilisierung der zuvor genannten Prozesse Gegenstand der Erfindung.

Der zunehmende Trend, sämtliche bei der Papierproduktion eingesetzten Faserrohstoffe wie Zellstoffe sowie Holzstoffe und Altpapier aber auch Chemiezellstoffe vollständig chlorfrei mit Sauerstoff und sauerstoffhaltigen Chemikalien wie Wasserstoffperoxid und Ozon zu bleichen, macht verstärkte Anstrengungen notwendig, die gegenüber Chlor und chlorhaltigen Chemikalien geringere Selektivität der oben genannten sauerstoffhaltigen Bleichmittel zu verbessern. Im alkalischen Medium wirken vor allem die in den cellulosischen Faserstoffen in geringen Konzentrationen enthaltenen Übergangsmetalle wie Mangan, Cobalt, Eisen und Kupfer u. a. katalytisch auf die in der Sauerstoffbleiche in situ gebildeten Peroxoverbindungen oder auf das in Peroxid- oder Sauerstoff-Peroxid-Bleichstufen eingesetzte Wasserstoffperoxid. Die homolytische Zersetzung der Peroxide führt, neben ganz erheblichen Peroxidverlusten, zur Bildung von Radikalen, die wegen ihrer geringen Selektivität neben dem Lignin auch mit der Cellulose reagieren, was zur Spaltung der Kohlehydratketten führt. Dies drückt sich bei Zellstoffen in einer meßbaren geringeren Viskosität der gebleichten Zellstoffe aus und setzt die Festigkeiten erheblich herab. Möglichkeiten zur Minimierung dieser Radikalkettenreaktion bestehen darin, die Schwermetallionen durch den Zusatz von geeigneten Sequestermitteln durch Komplexbildung zu deaktivieren.

Schwermetalle sind in allen zur Papierherstellung verwendeten Faserstoffen in unterschiedlicher Menge und Zusammensetzung vorhanden. Sie gelangen aus dem Boden zusammen mit den Nährstoffen der Pflanze in das Holz. Weitere Quellen des Metalleintrags in den Prozeß sind die bei der Gewinnung der Faser aus dem Holz verwendeten Prozeßchemikalien, das Prozeßwasser selbst, aber auch mechanischer Abrieb und die Korrosion von Anlagenteilen. Bei Altpapierfasern können die Quellen noch vielfältiger sein, wie z. B. Zuschlagstoffe, Additive der Papierherstellung und Druckfarben. Die Schwermetallbelastung kann aber auch vom Schmutzeintrag in den Recyclingkreislauf zusammen mit dem Altpapier herrühren.

Mehrere Stabilisatoren wurden bislang vorgeschlagen, um die Bleichwirkung von Wasserstoffperoxid und der peroxidabspaltenden Verbindungen zu erhöhen. Dabei wird am häufigsten Natriumsilikat alkalischen Bleichlösungen zugesetzt. So wird Natriumsilikat z. B. standardmäßig bei der Peroxidbleiche von Holzschnitten eingesetzt. Auch ist es heute Stand der Technik, daß vor allem bei der Hochkonsistenz-Peroxidbleiche von Zellstoff bei einem Faserstoffgehalt im Bereich von 200% die zur Erzielung der nötigen Weiß notwendige Peroxidstabilisierung der alkalischen Bleichsuspension durch den Zusatz von Wasserglas erreicht wird. Natriumsilikat ist zwar ein hochwirksamer Stabilisator für Wasserstoffperoxid, der Einsatz von Wasserglas steht jedoch wegen des damit verbundenen "scaling"-Problems der Zielsetzung entgegen, die Wasserkreisläufe zu schließen. Werden natriumsilikathaltige Abaugen eingedampft und verbrannt, so führt dies in den Eindampfanlagen und Ablaugenverbrennungskesseln zu Ausfällungen. Aus diesem Grund kann Natriumsilikat in Zellstofffabriken mit geschlossenem Wasserkreislauf nicht als Stabilisator eingesetzt werden. Allgemein bekannt ist zudem, daß durch mit Wasserglas gebleichte Faserstoffe verfahrenstechnische Probleme bei der Papierproduktion auf Papiermaschinen und in anderen Anlagenteilen verursacht werden. Hinzu kommt, daß die gebleichten Fasermaterialien eine rauhe Griffigkeit bekommen, was sich insbesondere beim Einsatz des Zellstoffs zur Produktion von Tissue-Papieren als störend erweist.

Neben der Stabilisierung der Bleichflotten mit Natriumsilikat werden auch organische Peroxidstabilisatoren wie die Salze oder freie Säuren von Polyaminocarboxylaten als Stabilisatoren für peroxidhaltige Bleichlösungen eingesetzt. Nachteilig ist, daß Aminopolycarboxylate nicht besonders oxidationsstabil sind und keine Effekte mehr zeigen, wenn die Bleichstufe, insbesondere die Bleiche mit Peroxid im Temperaturbereich von 90—130°C durchgeführt wird, was dem aktuellen Trend in der TCF-Bleiche entspricht.

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Bleichwirkung der sauerstoffhaltigen Bleichmittel besteht darin, die Schwermetalle durch eine geeignete Behandlung vor der Bleiche aus dem Faserstoff zu entfernen. Dabei können zur Entfernung der Schwermetalle zwei Wege beschritten werden, eine sogenannte saure Wäsche (A) oder die Komplexierung von Schwermetallen durch eine Komplexbildnerbehandlung in einer sogenannten Q-Stufe und die Entfernung aus dem Zellstoff durch eine nachfolgende Wäsche, siehe PCT/5E93/00012 WO 93/14262. In einer sauren Wäsche wird zur pH-Wert-Absenkung üblicherweise Schwefelsäure eingesetzt und der Faserstoff in einem pH-Bereich von 4-2 sauer entmineralisiert. Unter diesen Bedingungen ist es möglich, den Mangangehalt im Faserstoff wirksam zu reduzieren. Der Gehalt an Eisenen läßt sich jedoch nur relativ geringfügig vermindern, da Eisen auch unter sauren Bedingungen an der Faser gebunden bleibt, Bryant und Edwards, Tappi Journal 77 (2) (1994) 137-148. Nachteilig ist weiterhin, daß bei der beschriebenen sauren Entmineralisierung die zur Stabilisierung der Peroxidbleichflotte wichtigen Erdalkalimetalle wie Calcium und Magnesium mit entfernt werden.

Die Entfernung von Schwermetallionen aus dem Faserstoff unter Verwendung von Komplexbildnern wie Aminopolycarbonsäuren bietet dagegen die Möglichkeit, die Erdalkalimetalle weitgehend im Zellstoff zu belassen. Anwendungen zur Reduzierung des Gehalts an Übergangsmetallen aus lignocellulosischem Fasermaterial sind in der europäischen Patentanmeldung 93 200 857.6 beschrieben.

Organische Komplexbildner wie die verwendeten Aminopolycarbonsäuren bilden zwar mit Schwermetallen in stöchiometrischen Verhältnissen sehr stabile wasserlösliche Komplexe, dies ist jedoch unter ökologischen Aspekten als Nachteil anzusehen. Aminopolycarbonsäuren wie EDTA und DTPA u. a. bzw. deren Natriumsalze

sind biologisch nicht abbaubar und besitzen ein hohes Remobilisierungsvermögen für toxische Schwermetalle, Schöberl und Huber, Tenside Surfactants Detergents 25 2 (1988) 105–106. Hinzu kommt die bereits erwähnte geringe thermische Stabilität der Komplexe.

Obwohl die Funktionsweise der in der Bleichflotte anwesenden Magnesiumionen oder der zugesetzten wasserlöslichen Magnesiumsalze wie z. B. Magnesiumsulfat nicht in allen Einzelheiten geklärt ist, ist es allgemein üblich, Magnesium als anorganischen Stabilisator sowohl in Sauerstoff- als auch in Peroxid-Bleichstufen einzusetzen. Da Magnesiumsulfat die katalytische Wirkung insbesondere von Eisenionen sehr wirksam inhibiert, ist postuliert worden, daß Magnesium über Sauerstoff- oder Hydroxylbrücken Eisenionen anlagert, Abbot und Brown, Can. J. Chem. 68 (1990) 1537–1543. Auch die Bildung von Komplexen zwischen Magnesiumionen und sekundären Hydroxylgruppen der Glucoseeinheiten, wodurch die an die C-Atome gebundenen Wasserstoffatome vor dem Angriff durch Hydroxylradikale geschützt sind, sind als Modellvorstellung entwickelt worden, Backman und Gellerstedt, 7th ISWPC, Proc. Beijing (1993) 223–229. Mit Magnesiumionen lassen sich die Abbaureaktionen in der Sauerstoff- und/oder Peroxidbleiche zwar minimieren, jedoch nicht ausschließen. Hinzu kommt, daß Mg^{2+} -Ionen bei einem molaren Verhältnis $Fe/Mg > 0,3$ keine inhibierende Wirkung mehr zeigen, Gilbert et al., Tappi Journal 56 (6) (1973) 95–99. Zudem kann Magnesiumsulfat bei der Bleiche von mit Natrium als Base hergestellten Zellstoffen nur in geringen Mengen toleriert werden, da eine Mischung von Natrium- und Magnesiumverbindungen in der Chemikalieneckgewinnung zu Problemen führen kann.

Neben dem Problem, daß der Magnesiumgehalt im Faserstoff durch die saure Wäsche erheblich reduziert wird, ist weder die in einer separaten Stufe durchgeführte saure Wäsche (A) noch die Vorbehandlung mit Komplexbildnern in einer Q-Stufe geeignet, Übergangsmetalle vollständig aus dem Zellstoff zu entfernen. Dies gilt – wie erwähnt – insbesondere für Eisenen.

Alkalische Bleichflotten können schon durch den alleinigen Zusatz von Gluconsäure stabilisiert werden (Gilbert et al., Tappi Journal 56 (6) (1973) 95–99). Nachteilig hieran ist jedoch, daß der "Effekt einer Gluconsäure ohne weiteren Zusatz anderer Komplexbildner nur ein kleiner Bruchteil der erfundungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt, siehe Tabelle 4.

Anwendungen, bei denen ein organischer Peroxidstabilisator Bleichflotten direkt zugesetzt wird, sind bei der Bleiche von Textilien bekannt. Peroxide können durch den Zusatz von Phosphonsäuren als Ersatz für Wasserstoffglas stabilisiert werden, siehe z. B. DE-B 22 11 578. Daneben werden auch Kombinationen von organischen Peroxidstabilisatoren eingesetzt.

Aus der US-PS 38 60 391 ist ein Verfahren zum Bleichen von textilen Cellulosefasern wie Baumwolle, Leinen, Nessel und Jute mit Wasserstoffperoxid oder Wasserstoff peroxidabspaltenden Verbindungen bekannt, bei welchem als Stabilisatoren Aminoniederalkylen-polyhydroxyverbindungen und/oder Hydroxy-niederalkan-phosphonate zusammen mit aliphatischen Hydroxy- oder Polyhydroxyverbindungen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen wie z. B. Gluconsäure oder Zitronensäure eingesetzt werden.

Während Baumwolle und andere textile Fasern nur in geringen Mengen Lignin enthalten und der Bleichprozeß vornehmlich als Reinigungsschritt zu verstehen ist, gleicht der Bleichprozeß bei Faserstoffen, die in einem chemischen oder mechanischen Aufschlußprozeß aus Holz gewonnen werden, in den ersten Prozeßstufen einem weitergeführten Aufschluß zur Delignifizierung bzw. Faserstoffgewinnung. Wesentliche Funktion in der Bleiche von Zellstoffen ist die fortgeführte Ligninentfernung, die erforderlich ist, um den angestrebten Weißgrad zu erreichen.

Da bei textilen Faserstoffen wie z. B. Baumwolle die morphologische Struktur der Cellulose schon offen liegt, beschränkt sich die Bleichbehandlung auf die Entfernung von Fetten, Wachsen sowie Schmutzstoffen und der Oxidation von fargebenden Verbindungen.

Neben dem Rohstoffaspekt unterscheiden sich auch die Bleichverfahren grundlegend, da bei Zellstoffen, Holzstoffen und Altpapier die Einzelfasern in wässriger Suspension z. B. in Bleichtürmen gebleicht werden.

Aus der Patentschrift DE 35 31 563 C2 ist ferner bekannt, daß bei der Peroxidbleiche von Holzstoffen wie Thermo-Refiner-Holzstoff, Thermo-Thermo-Refiner-Holzstoff (TMP, CTMP) und Holzschliff in Gegenwart von Amidoimidomethansulfinsäure (FAS) eine Komplexbildner-Kombination von Phosphaten und Polyhydroxycarbonsäuren und Phosphonsäuren die Effektivität des Bleichmittels erhöht.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das alle zuvor beschriebenen Nachteile nicht aufweist. Die Erfindung betrifft daher ein neues, wirksames und umweltentlastendes Bleichverfahren, welches unter Druck oder drucklos bzw. bei hydrostatischem Druck durchgeführt werden kann und als Bleichmittel Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und/oder peroxyd bildende Verbindungen enthält. Es werden dabei durch synergistische Mischungen von Komplexbildnern als Peroxidstabilisatoren der Behandlungseffekt für Faserstoffsuspen sionen erheblich gesteigert.

Die Aufgabe wird durch die im Hauptanspruch enthaltenen Merkmale gelöst.

Durch die Stabilisierung wird bei gleichzeitiger Steigerung des Weißgrades ein erheblicher Minderverbrauch an Wasserstoffperoxid erreicht, was einen Kostenvorteil darstellt. Dies bedeutet, daß mit dem erfundungsgemäßen Verfahren eine Erhöhung der Bleicheffizienz und sogar eine Verbesserung der Zellstoffeigenschaften erzielt wird. Die Substitution einer separaten Komplexbildnerstufe im Bleichprozeß durch den direkten Zusatz des Stabilisators stellt eine wesentliche Verfahrensvereinfachung dar, die zusätzlich zur Bleichmitteleinsparung zu einer noch erheblicheren Kostenreduzierung beiträgt.

Sogar Nadelholzkraftzüge, die gemeinhin als schwer bleichbar gelten, lassen sich durch die Zugabe der Komplexbildner-Kombination in den peroxidenthaltenden oder -bildenden Bleichbehandlungen auf hohe Weißgrade bleichen, ohne daß zusätzlich Ozon eingesetzt werden muß.

Durch die Temperatur- und/oder Stabilität der erfundungsgemäßen Abmischungen, auch unter den Bleichbedingungen mit Wasserstoffperoxid, ist eine vergleichsweise geringe Einsatzkonzentration möglich. Die Hauptkomponenten der Formulierungen, die aus Hydroxycarbonsäuren, sind biologisch leicht abbaubar, Phosphonate als Nebenbe-

standteil oder Polyhydroxyacrylsäuren werden durch Adsorption an Klärschlamm oder Sediment eliminiert und bei Phosphonaten ist unter umweltrelevanten Bedingungen ein rascher photolytischer und spontaner hydrolytischer Abbau bekannt. Im Gegensatz zu Komplexbildnern auf Aminopolycarbonsäurebasis besitzen sämtliche Abmischungskomponenten kein signifikantes Remobilisierungsvermögen für toxische Schwermetalle, Gledhill und Feijtel, *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 3 Part F, 264 ff (1992).

Die gemäß der Erfundung stabilisierten Lösungen von Peroxidverbindungen können zu sehr unterschiedlichen Zwecken verwendet werden. Als besonders vorteilhaft hat sich der Einsatz der Komplexbildnerkombination bei folgenden Anwendungen gezeigt: Peroxidbleichstufen, die einer Ozonbehandlung des Zellstoffs folgen (Beispiel A und Beispiele B1 – B3) sowie Peroxidbleichstufen im Mittelkonsistenzbereich ohne vorherige Ozonbehandlung (Beispiel C). Daneben können aber auch gleichermaßen Hochkonsistenz (HC)-Peroxidbleichstufen stabilisiert werden (Beispiel D). In peroxidverstärkten Sauerstoffstufen ist die Komplexbildner-Kombination ebenfalls anwendbar (Beispiel E).

Das erfundungsgemäße Verfahren ist zur Stabilisierung jedweder peroxidhaltigen Lösung anwendbar, die zum Bleichen verwendet wird. Vorzugsweise werden bei der Bleiche der genannten Faserstoffe wäßrige alkalische Peroxidbleichlauge eingesetzt. Die Peroxidverbindung ist vorzugsweise Wasserstoffperoxid oder Natriumperoxid. Als für das Verfahren geeignete Basen werden vorzugsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Magnesiumoxid verwendet. Die Verwendung von Magnesiumoxid als Base ist heute vor allem bei der Sauerstoff-Peroxidbleiche von nach dem sauren Magnesiumbisulfatverfahren aufgeschlossenen Zellstoffen üblich.

Die bei der Bleiche eingesetzten Mengen Alkali liegen im Bereich zwischen 2 – 50 kg/t bezogen auf die in der Bleichsuspension eingesetzte feintrockene (etro) Faserstoffmenge. Die der Bleichsuspension zugesetzte Peroxidmenge variiert im Bereich von 0,5 – 50 kg/t etro Zellstoff.

Wenn Magnesium zugesetzt wird, wird dieses der Bleichlösung in der Regel als lösliches Salz wie z. B. Magnesiumsulfat bzw. Bittersalz in Mengen von 0,5 – 10 kg/t etro Faserstoff zugegeben. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß gerade mit dem Zusatz der erfundungsgemäßen organischen Stabilisatoren bei Anwesenheit von geringen Magnesiummengen alkalische Peroxidbleichflotten bei der Bleiche der oben genannten Faserstoffe hervorragend stabilisiert werden können und gleichzeitig eine Weißgradsteigerung möglich ist, wodurch die Effizienz der Peroxidbleiche erheblich verbessert wird.

Der Zusatz weiterer Bleichhilfsmitteln oder Aktivatoren, wie z. B. Cyanamid, ist ebenfalls möglich. Vorteilhafterweise werden als Phosphonate Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP) und deren N-Oxid (ATMP-O), Ethylentriaminpentakismethylenphosphonsäure (EDTMP) und deren N-Oxide (EDTMAP-O), Diethylentriaminpentakismethylenphosphonsäure (DTPMP) und deren N-Oxide (DTPMP-O), Triethylentetraminhexakismethylenphosphonsäure (TTHMP) und deren N-Oxide (TTHMP-O), 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC), 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und N-(2-Carboxyethyl)-1-aminoethan-1,1-diphosphonsäure (CADP) ausgewählt.

Besonders vorteilhaft wird als Phosphonat-Hauptbestandteil die Diethylentriaminpentakismethylenphosphonsäure (DTPMP) ausgewählt.

Als Polyoxyverbindungen kommen biologisch gut abbaubare Komplexbildner mit einer Kettenlänge von 2 bis 7 C-Atomen, wie z. B. Gluconsäure und Glucoheptonsäure als freie Säuren oder Lactone, Zitronensäure und Weinsäure, darüber hinaus auch eiweißhaltige Substanzen wie Casein, Kollagen, Eiweißhydrolysate oder auch deren Carboxylierungsprodukte, die als Komplexbildner die Stabilisierung in Wasserstoffperoxidbleichbädern erhöhen können.

Besonders gute Ergebnisse werden mit den Polyoxyverbindungen Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erzielt.

Als Poly- α -hydroxyverbindungen haben sich insbesondere welche mit einem Molekulargewicht zwischen 1.000 – 100.000, bezogen auf den Gewichtsmittelwert, bewährt.

Dabei können die Phosphonate, die Poly- α -hydroxyacrylsäure und/oder die Polyoxyverbindungen als freie Säuren oder deren Alkalisalze, z. B. als Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, Monoethanolamin-, Diethanolamin-, oder Triethanolaminsalze eingesetzt werden. Werden die genannten Komplexbildner bereitgestellt als Magnesiumsalze eingesetzt, ist es möglich den ggf. separat zugesetzten Anteil an Magnesiumverbindung in der Bleichprobeß um den entsprechenden Gehalt zu reduzieren.

Durch die Verwendung der erfundungsgemäßen Stabilisierungsmischung werden auch die Schwierigkeiten, die unter Verwendung von Wasserglas als Stabilisator der Bleichlösung zur Papierherstellung bei Papiermaschinen und in anderen Anwendungsbereichen auftreten, vermieden. Außerdem weisen die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren gebleichten Papiere keine rauhe Griffigkeit auf.

Die Temperaturen für die Bleiche von Zellstoff, Altpapier und Holzstoff sind unterschiedlich. In der technischen Anwendung liegt dieser im weiten Bereich zwischen 30 und 130°C. Dabei wird sowohl bei atmosphärischem Druck als auch im geschlossenen System bei höheren Drücken gebleicht. Die angewandten Drücke können dabei im Bereich von z. B. 0,5 MPa variieren. Die benötigte Sauerstoffmenge bewegt sich im Bereich von 1 – 30 kg/t etro Zellstoff. Die Bleiche von Zellstoffen, Altpapier und Holzstoff kann in verschiedenen an sich bekannten Apparaturen erfolgen, so z. B. in Türmen. Im allgemeinen wird der Bleichprozeß in wenigstens einer oder in mehreren aufeinanderfolgenden Bleich- und Waschstufen durchgeführt. Die Dauer des Bleichprozesses hängt von der jeweiligen Bleichstufe ab und variiert in weiten Grenzen. Im allgemeinen bewegen sich die Verweilzeit im Bereich von z. B. Minuten bis zu 10 Stunden. Längere Bleichzeiten können unter Umständen auch erforderlich sein. Die Stabilität der alkalischen Bleichsuspension, das Verhältnis zwischen Faserstoff und Bleichlösung ist während des Bleichvorgangs unterschiedlich und kann in den jeweiligen Bleich- und Waschstufen im Verhältnis 1 : 20 bis 1 : 2 schwanken. Die Stufenfolge des Bleichprozesses ist ebenfalls sehr verschieden. Im technischen Prozeß werden Zellstoffe aufgrund ökologischer Aspekte in einer ersten Bleichstufe des Prozesses in einer Sauerstofflösung unter Druck durchgeführt und der Wasserstoffperoxid zugegeben werden kann,

weitgehend delignifiziert. Daran können sich eine zweite mit Peroxiden verstärkte Sauerstoffstufe, Peroxidbleichstufen, saure Waschstufen oder Komplexbildnerstufen anschließen.

Auch die Bleiche von Zellstoff mit Ozon ist heute realisiert. Vor der Ozonbehandlung wird die wäßrige Zellstoffsuspension zuleist mit Schwefelsäure auf einen pH im Bereich von 2–6 eingestellt. Die Ozonbleiche kann bei einer Konsistenz von 0,5–40% durchgeführt werden. Die dabei eingesetzten Ozonmengen liegen im Bereich von 0,1–50 kg/tetro Zellstoff. Üblicherweise wird der Zellstoff zum Erreichen des angestrebten Endweißgrads nach der Ozonbehandlung mit Peroxid weitergebleicht. Gerade mit Ozon gebleichte Zellstoffe zeigen in einer anschließenden alkalischen Peroxidbleichstufe einen deutlichen Abfall der Viskosität. Die Anwendung der Komplexbildner-Kombination führt demgegenüber zu einer deutlichen Reduzierung des Viskositätsabfalls, während dagegen einzelne Komponenten der Komplexbildner-Kombination keine oder eine nur sehr geringe Wirkung zeigen.

Die Anwendung der Komplexbildner-Kombination wird in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert, ohne daß andere Anwendungsmöglichkeiten dadurch ausgeschlossen wären.

Untersuchte Abmischungen

15

In der folgenden Tabelle werden die Wirksubstanzanteile der jeweiligen Komplexbildner, bezogen auf die freien Säuren, angegeben. Natriumgluconat wird als Natriumsalzanteil angegeben. Um die Mischungen untereinander klar vergleichen zu können, wurde als Einsatzkonzentration für die Beispiele einheitlich von einem 25%igen Wirksubstanzanteil in der Formulierung ausgegangen. Dies bedeutet, daß eine angegebene Einsatzkonzentration von z. B. 1% Komplexbildnermenge (bezogen auf die Wirksubstanz) den Einsatz von 0,4% der jeweiligen Mischung bedeutet. Für die Anwendung in technischen Bleichprozessen kann man die angegebenen Mischungsverhältnisse mit weitaus weniger Wasser als stabiles Produkt herstellen, z. B. ist es problemlos möglich, die Mischung dreifachkonzentriert, also mit 18% DTPMP und 39% Natriumgluconat, herzustellen. Darüber hinaus kann für technische Prozesse sinnvoll sein, Komplexbildner wie Phosphonate oder eine Poly- α -hydroxyacrylsäure separat von beispielsweise einer handelsüblichen 60%igen Gluconsäure/Natriumgluconat-Lösung zu dosieren.

20

25

25

Mischung	DTPMP [%]	HEDP [%]	Natriumgluconat [%]	PHAS [%]
1	1		25	
2		1	25	
3		1	13	
4			10	4

30

35

40

DTPMP: diethylenetriaminpentakis(methylenphosphonsäure)

HEDP: - Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure

PHAS: Poly- α -hydroxyacrylsäure

45

Beispiel A

Abschließende C-Peroxid-Stufe eines u. a. mittels Ozon vorgebleichten Zellstoffs

50

Beschreibung der entsprechend dargelegten Anwendung der Komplexbildner-Kombination Mischung 2

Im Beispiel A wird die erhebliche Verbesserung der Viskosität und des Weißgrads des endgebleichten Zellstoffes und die verhältnismäßig Effektivität des Peroxid-Einsatzes gezeigt, die im Vergleich zum Blindversuch erreicht wird. Die stabilisierende Wirkung wird durch die Verwendung von DTPMP nicht erreicht, da keine Verbesserung gegenüber dem Blindversuch, d. h. ohne Peroxidstabilisator, möglich ist.

55

Vorbehandlung

Bleichsequenz A/OP₁/OP₂/Z

60

Der in deionisiertem Wasser suspendierte Zellstoff wurde bei einer Konsistenz von 3,0% in einer ersten Stufe, der sauren Waschstufe (A), mit Schwefelsäure auf einen pH von 2 eingestellt und 30 min bei einer Temperatur von 70°C digeriert. Anschließend wurde der Zellstoff säurefrei gewaschen. In einer zweiten Stufe (OP₁) wurde die 10%ige Faserstoffstufe in einem elektrisch beheizten Edelstahlautoklaven, der über Kopf dreht, mit einer wäßrigen alkalischen Bleihlösung, bestehend aus 2,75% NaOH, 2,0% H₂O₂ und 1,0% MgSO₄, bei einer Temperatur von 10000 °C und einem Sauerstoffdruck von 0,8 MPa 140 Minuten lang behandelt. Die anschließende dritte Behandlungsstufe (OP₂) entsprach weitgehend der zweiten Bleichstufe, jedoch wurde der Bleichsuspen-

65

sion anstelle von 2,75% NaOH lediglich 1,5% NaOH und anstelle von 1,0% MgSO₄ nur 0,5% MgSO₄ zugesetzt. Vor der Ozonbehandlung wurde der Zellstoff in einer 3%igen wäBrigen Zellstoffsuspension mit Schwefelsäure auf pH 2,5 eingestellt, 30 min bei Raumtemperatur belassen und anschließend mittels einer Zentrifuge auf einen Feststoffgehalt von ca. 40% eingestellt. Der Zellstoff wurde daraufhin in einem Scheibenrefiner geflufft und anschließend in Charge: von 50 g trockenem Zellstoff mit 0,2% Ozon zur Reaktion gebracht, mit deionisiertem Wasser gewaschen und erneut zentrifugiert. Es wurden die Viskosität (T230), die Kappazahl (Zellcheming Merkblatt IV/37/63 u. T246) und der Weißgrad (T217) gemäß den jeweiligen Standard Test Methoden der Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) oder entsprechend den Vorschriften des Vereins der Papier- und Zellstoffchemiker und -Ingenieure (Zellcheming) bestimmt.

Die Eigenschaften des NOP₁/OP₂/Z vorgebleichten Zellstoffs sind in Tabelle 1 aufgeführt. Der so vorbehandelte Fichtenkraftzellstoff war Ausgangsstoff für die abschließende Mittelkonsistenz(MC)-Peroxid-Bleichstufe.

MC-Peroxid-Bleichstufe (P)

Die Zellstoffsuspension wurde mit 1,5% NaOH, 0,5% MgSO₄ und 2,0% H₂O₂ versetzt und mit deionisiertem Wasser auf eine Konsistenz von 10% eingestellt. Anschließend wurde die alkalische Zellstoffsuspension in Edelstahlbomben gegeben. Diese wurden in einem Hanau Linitest®, in dem diese seitlich liegend rotiert wurden, bei 90°C behandelt. Die Reaktionszeit betrug 200 Minuten.

Alternativ wurde Mischung 1 in Mengen von 0,1 und 0,3% sowie DTPMP in einer Menge von 0,3% in den Bleichversuchen eingesetzt. In Versuch — ohne Stabilisator — wurde keine der beiden Komponenten eingesetzt.

Bei Reaktionsende wurde iometrisch der verbliebene Gehalt an Wasserstoffperoxid am Filtrat der alkalischen Bleichlösung bestimmt. Am Zellstoff erfolgte die Viskositätsbestimmung (T230), die Herstellung der Weißgradblätter (T218) und die Weißgradmessung (T217) gemäß den TAPPI Standards.

25

Tabelle 1

Bleichstufe	ungebleicht	A	OP ₁	OP ₂	Z
Viskosität [ml/g]	985	978	858	823	686
Weißgrad [% IS]	22,7	26,6	48,2	69,3	81,9
Kappazahl	22,5	22,4	6,6	3,0	1,9

Tabelle 2

40

Komplexbildner	ohne Stabilisator	DTPMP	Mischung 1	Mischung 1
Komplexbildnermenge [%]	-	0,3	0,1	0,3
Viskosität [mg/g]	574	575	607	649
Weißgrad [% IS]	90,5	90,7	90,6	90,7
Rest-H ₂ O ₂ [%]	14,7	17,7	30,6	43,8

Schon die Verwendung von lediglich 0,1% Mischung 1 bezogen auf die trockene Faserstoffmenge führt, im Vergleich zum Versuch ohne Stabilisatorzusatz, zu einer um 33 mg/g verbesserten Viskosität und zu einer Erhöhung der nach Reaktion verbliebenen Wasserstoffperoxidmenge um 48,0%. Mit dem Einsatz von 0,3% DTPMP konnte eine Verbesserung im Vergleich zum Versuch ohne Stabilisator erreicht werden. Dagegen wurde im Vergleich ohne Stabilisierung mit dem Einsatz der gleichen Menge an Mischung 1 eine Verbesserung der Viskosität um 7 mg/g und eine Erhöhung der Restperoxidmenge um 66,4% erzielt.

Beispiel B-1

65

Abschließende MC-Peroxid-Stufe nach einer Ozonstufe bei unterschiedlicher Einsatzmenge von Wasserstoffperoxid

Beschreibung der empirisch dargelegten Anwendung der Komplexbildner-Kombination Mischung 2

In dem Beispiel B-1 wird gezeigt, daß bei Verwendung der zu schützenden Komplexbildner-Kombination auch bei geringerem Einsatz von Wasserstoffperoxid eine Verbesserung der Bleiche bezüglich des Wasserstoffperoxidverbrauchs als auch der Stoffeigenschaften des endgebleichten Zellstoffs erzielt wird. Als Referenz dient ein Versuch ohne den Zusatz eines Peroxidstabilisators.

5

Vorbehandlung

Bleichsequenz A/OP₁/OP₂/Z

Die Bleichstufen A, C und OP₂ sind identisch mit der im Beispiel A beschriebenen Methode und Versuchsdurchführung. Die Vorbehandlung und die Bleiche mit Ozon entspricht der unter Beispiel A beschriebenen Durchführung, anstelle von 0,2% Ozon wurde hier jedoch nur 0,05% Ozon eingesetzt.

Die Eigenschaften des vorbehandelten Zellstoffs vor der Ozonbehandlung sind identisch mit den unter Beispiel A in Tabelle 1 aufgeführten Eigenschaften. Die Viskosität des mit erheblich reduzierter Menge Ozon (0,05%) behandelten Zellstoffs betrug 710 ml/g und der Weißgrad 72,8% ISO.

10

15

MC-Peroxid-Bleichstufe (P)

Die Bleichversuche wurden in 250 ml Polyethylenflaschen, die in einem Wasserbad temperiert wurden, durchgeführt. Die Bleichbedingungen für die MC-Peroxid-Bleichstufe entsprachen den in Beispiel A bereits beschriebenen Bedingungen, wobei abweichend davon anstelle von 0,5% MgSO₄ lediglich 0,15% MgSO₄ und Wasserstoffperoxid alternativ in Mengen von 1,0 und 2,0% eingesetzt wurde. Die Komplexbildnermenge betrug in allen Versuchen, bei denen dieser zugesetzt wurde, 0,3%.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse aus den Bleichversuchen mit 1,0 bzw. 2,0% H₂O₂ zusammengestellt. Die Bestimmung der Zellstoffeigenschaften erfolgte nach den in Beispiel A beschriebenen TAPPI Standards.

20

25

Tabelle 3

Wasserstoffperoxid	1% H ₂ O ₂	2% H ₂ O ₂	1% H ₂ O ₂	2% H ₂ O ₂
Mischung 2 [%]	-	-	0,3	0,3
Viskosität [ml/g]	581	500	683	648
Weißgrad [%]	80,0	81,6	81,9	83,0
Rest-H ₂ O ₂ [%]	0,9	4,3	34,0	67,2

30

35

40

Die Ergebnisse zeigen, daß bei der Verwendung von Mischung 2 als Peroxidstabilisator bei einem Einsatz von 1,0 bzw. 2,0% Wasserstoffperoxid eine Steigerung des Weißgrads um 1,9 bzw. 1,4 Punkte und zum anderen eine Erhöhung der Viskosität um 102 ml/g bzw. 148 ml/g im Vergleich ohne den Zusatz eines Stabilisators erzielt wurden. Bedeutend ist darüber hinaus die effektive Stabilisierung des Wasserstoffperoxids, welches bei Reaktionsende zu 34,0 bzw. 67,2% der ursprünglich eingesetzten Menge vorhanden war, während in den entsprechenden Blindversuchen nur geringe Mengen von unter 1,0 bzw. 4,3% nachgewiesen werden konnten.

45

45

Beispiel B-2

Vergleich verschiedener Peroxidstabilisatoren in einer abschließenden MC-Peroxid-Bleichstufe nach einer Ozon-Stufe

50

Beschreibung der experimentell dargelegten Anwendung der Komplexbildner-Kombination Mischung 2

55

Entsprechend den Anwendungen in dem oben angeführten Beispiel A und Beispiel B-1 wurde im Beispiel B-2 die zu schützende Komplexbildner-Kombination, ebenfalls nach einer Ozonbleichstufe, mit zwei anderen Stabilisatoren, die zum einen Komponente Phosphonsäuren enthielt, zum anderen phosphonsäurefrei war, verglichen.

55

60

Vorbehandlung

Bleichsequenz A/OP₁/OP₂/Z

Die Bleichstufen A, C und OP₂ sind identisch der unter Beispiel A beschriebenen Methode und Versuchsdurchführung. Die Vorbehandlung und die Bleiche mit Ozon entsprach der unter Beispiel A beschriebenen Durchführung. Anstelle von 0,2% Ozon wurde in diesem Beispiel jedoch nur 0,1% Ozon eingesetzt.

65

Die Eigenschaften des vorbehandelten Zellstoffs vor der Ozonbehandlung sind in den Stufen A/OP₁/OP₂ identisch mit denen,

die im Beispiel A in Tabelle 1 aufgeführt sind. Der Zellstoff hat nach der Behandlung mit 0,1% Ozon eine Viskosität von 693 ml/g und einen Weißgrad von 75,0% ISO.

MC-Peroxid-Bleichstufe (P)

- 5 Die Peroxidbleichstufe (P) wurde in Chargen von 5 g otro Zellstoff in Polyethylenflaschen, die in einem Wasserbad temperiert werden, durchgeführt. Die Konsistenz betrug 10%, die Temperatur 90°C und die Verweilzeit 180 Minuten. 1,5% NaOH wurden der Bleichsuspension 0,15% MgSO₄ zugesetzt. Nach der Bleiche wurde der Zellstoff gewaschen und die Eigenschaften gemäß der beschriebenen TAPPI Methoden bestimmt.
- 10 In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der MC-Peroxid-Bleichstufe des mit 0,1% Ozon gebleichten Zellstoffs zusammengestellt.

Tabelle 4

15

Komplexbildner	ohne Stabilisator	Natrium-Gluconat	Mischung 2
Komplexbildnermenge [%]	-	0,3	0,3
Viskosität [ml/g]	514	529	662
Weißgrad [% ISO]	83,6	84,5	84,9
Rest-H ₂ O ₂ [%]	11,9	17,0	71,4

20

- 25 Im Vergleich von Mischung 2 zu Natriumgluconat oder dem Blindversuch zeigt sich, daß Mischung 2 beste Wirkung aufweist. Der Weißgrad ist um 1,9 Punkte, die Viskosität um 148 ml/g höher als im Blindversuch. Es zeigt sich weiterhin, daß Natriumgluconat allein nur eine geringe Wirkung hat. Die stabilisierende Wirkung der Mischung 2 auf das Wasserstoffperoxid kann auch hier deutlich an der hohen verbliebenen Restmenge nachgewiesen werden. Während im Blindversuch lediglich 11,9% verbleiben, ergibt sich bei Verwendung des Stabilisators ein Restperoxydgehalt von 71,4%.

30

Beispiel B-3

35

- Vergleich verschiedener Peroxidstabilisatoren in einer abschließenden MC-Peroxid-Bleichstufe nach einer Ozonstufe

40

- Die Anwendung entspricht der, die in Beispiel B-2 beschrieben ist.

Bleichsequenz O/A/OP/Z

45

- In einer ersten Bleichstufe (O) wurde dem in deionisiertem Wasser suspendierten Zellstoff bei einer Konsistenz von 10% 2,5% NaOH und 1,0% MgSO₄ zugesetzt. Daraufhin wurde der Zellstoff bei einer Temperatur von 110°C und einem Stoffdruck von 0,8 MPa 140 Minuten lang in einem elektrisch beheizten Edelstahlauktoklaven, der über Kopf-Wasser auf eine Konsistenz von 3% otro Zellstoff verdünnt, mit Schwefelsäure ein pH von 2 eingestellt und bei 70°C 30 Minuten lang entsprechen der Saucet-Methode abgetrennt und gewaschen.

50

- Der Zellstoff wurde 2,5 eingestellt, 30 Minuten lang in einem Feststoffgehalt von ca. 10% anschließend in Chargen von 50 g otro Zellstoff mit 0,15% Ozon zur Reaktion gebracht, mit deionisiertem Wasser gewaschen und den genannten Methoden zentrifugiert.

55

- Die Eigenschaften des Zellstoffs nach den entsprechenden Bleichstufen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

60

Tabelle 5

Bleichstufe	ungebleicht	O	A	OP	Z
Viskosität [ml/g]	999	831	818	761	697
Weißgrad [% IS]	26,4	36	40,8	73,6	78,5
Kappazahl	23,4	9,6	9,4	2,4	-

MC-Peroxid-Bleichstufe (P)

Entsprechend der in Beispiel B-3 in Poly im Beispiel B-2 beschriebenen Durchführung der MC-Peroxidbleichstufe wurde die P-Stufe 15
der zugesetzten Chemie in einem Wasserbad temperiert wurden, durchgeführt. Die Mengen
Die Ergebnisse der P-Stufe sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

Komplexbildner	ohne Stabilisator	Mischung 1	Mischung 2
Viskosität [ml/g]	-	0,1	0,1
Rest-H ₂ O ₂ [%]	592	697	692
	40,8	71,4	72,3

Beispiel C

Vergleich verschiedener Peroxidstabilisatoren in einer MC-Peroxid-Bleichstufe 35
Beschreibung der elektrisch dargelegten Anwendung der Komplexbildner-Kombination Mischung 2 und
Mischung 3
Mischung 2, Mischung 3, DTPMP und Natronwasserglas werden als Peroxidstabilisatoren eingesetzt und die 40
Ergebnisse mit denen eines Stabilisators — ohne Zusatz eines Stabilisators — verglichen.

Vorbehandlung

Bleichsequenz O/A/OP

In einer ersten Bleichstufe (O) wurden dem mit deionisiertem Wasser suspendierten Zellstoff bei einer 45
Konsistenz von 10% 2,5% NaOH und 1,0% MgSO₄ zugesetzt. Daraufhin wurde der Zellstoff bei einer Temperatur von 110°C und einer 50
Druck von 0,8 MPa 140 Minuten lang in einem elektrisch beheizten Edelstahlautoklaven, der über deionisiertem Wasser 55
eingestellt und bei 70°C eingestellt und bei 70°C 2,0% H₂O₂ sowie 0,65% Bleichlösung abgetrennt.
Die Eigenschaften des Zellstoffs nach den entsprechenden Bleichstufen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7

Bleichstufe	ungebleicht	O	A	OP
Viskosität [ml/g]	985	818	813	780
Weißgrad [% ISO]	22,7	35,6	41,9	71,8
Kappazahl	22,5	7,5	7,5	2,4

MC-Peroxid-Bleichstufe (P)

- Die Versuchsdurchführung entsprach der in Beispiel A beschriebenen Methode. Abweichend davon wurden Mischung 2, Mischung 3 und DTPMP in Mengen von 0,3% sowie Wasserglas in einer Menge von 3% eingesetzt. Im Blindversuch wurde kein Komplexbildner zugesetzt. Die Ergebnisse der MC-Peroxid-Bleichstufe sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8

	Komplexbildner	ohne Stabilisator	DTPMP	Wasserglas	Mischung 2	Mischung 3
10		-	0,3	3,0	0,3	0,3
15	Komplexbildner [%		697	698	750	742
20	Viskosität [ml/g]		80,1	79,4	80,2	79,5
25	Weißgrad [% IS]		17,2	38,2	80,3	78,0
30	Rest-H ₂ O ₂ [%]				79,3	74,6

Die Stabilisierung des Wasserstoffperoxids gelingt bei der Verwendung von Mischung 2 in ebenso guter Weise, wie dies mit NaOH möglich ist. Die Stabilisierung mit Mischung 3 ist demgegenüber nur möglich mit DTPMP zeigt die Verwendung von Mischung 2 und Mischung 3 eine Verbesserung. Die Stabilisierung mit DTPMP allein bleibt unbefriedigend, da die verbliebene Rest-Menge Wasserstoffperoxid verglichen mit der im Blindversuch zwar deutlich höher, der Weißgrad jedoch nicht verbessert wurde.

Beispiel D

HC-Peroxid-Stufe

Beschreibung der exemplarisch dargelegten Anwendung

Die Komplexbildnerkonsistenzbleiche mit Wasserglas eignet sich im speziellen auch für die mögliche Anwendung in der Hochdruckautoklavation, in der es bei effektiver Stabilisierung des Wasserstoffperoxids überhaupt erst möglich ist, besonders hohe Weißgrade zu erzielen, ohne hohe Viskositäts- und Festigkeitseinbußen hinnehmen zu müssen.

Vorbehandlung

Bleichsequenz O/A/OP

Die Bedingungen der Bleichsequenz O/A/OP entsprachen denen der im Beispiel C beschriebenen Methode, wobei anstelle von 2,1% NaOH im Beispiel D 2,75% NaOH eingesetzt wurden. Die Stoffeigenschaften des in den Stufen O/A/OP gebleichten Zellstoffs sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9

	Bleichstufe	ungebleicht	O	A	OP
55	Viskosität [ml/g]	985	783	781	768
60	Weißgrad [%]	22,7	39,0	45,2	72,4
	Kappazahl	22,5	7,0	6,8	2,7

Hochkonsistenz(HC)-Peroxid(P)-Stufe

In Edelstahlautoklaven unter einem Druck von 0,8 MPa O₂-Druck, 1,5 bar, Blindversuch wurde eine Temperatur von 90°C und die Reaktionstemperatur betrug 200 Minuten.

Die Ergebnisse der in die Sequenz O/A/OP anschließenden HC-Peroxidbleichstufe sind vergleichend in der Tabelle 10 gegenübergestellt.

Tabelle 10

Komplexer	ohne Stabilisator	Mischung 2
Komplexbildermenge [%]	-	0,5
Viskosität [ml/g]	696	680
Weißgrad [% ISO]	82,3	86,4
Rest-H ₂ O	0,3	7,4

Mit Mischung 2 läßt sich eine Verbesserung des Weißgrads um 4,1 Punkte erzielen, wobei die Viskositäteinbußen im Vergleich zum Versuch trotz des sehr hohen Weißgradgewinns nur gering sind. Der Weißgradanstieg beträgt ausgehend von der Vorstufe 14 Punkte.

Beispiel E

Stabilisierung des Sauerstoffperoxids in einer durch H₂O₂ verstärkten Sauerstoff(OP)-Stufe als erste Bleichstufe

beschriebene Anwendung der Komplexbildner-Kombination Mischung 2

Im Beispiel wird Mengen Wasser folgende Möglichkeiten dargestellt, die Komplexbildner-Kombination beim Einsatz größerer Mengen Wasser in einer durch mit Peroxiden verstärkten Sauerstoffbleichstufe anzuwenden, wobei sich sauer entmineralisierter Zellstoff in dieser Bleichstufe behandelt wird.

Die Zellstoffeigenschaften des ungebleichten und sauer gewaschenen Zellstoffs (A) sind in der Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11

Bleicheinstufe	ungebleicht	A
Viskosität [ml/g]	985	978
Weißgrad [% ISO]	22,7	26,6
Appazahl	22,5	22,4

Sauerstoff-Peroxid-Stufe (OP-Stufe)

Die Bleichversuche wurden in Edelstahlautoklaven, die in einem Silikonölbad temperiert und darin über Kopf gedreht wurden, durchgeführt. Chargen von 40 g ohne 0,8 MPa O₂-Druck mit H₂O₂ zugesetzt wurden jedoch ohne den Zusatz von NaOH, 1,0% MgSO₄, 0,5% Mischung 2 behandelt, wobei alternativ 1,0 bis 4,0% gleichzeitig wurde jeweils ein Referenzversuch unter sonst gleichen Bedingungen, 0,5% Mischung 2 durchgeführt.

Zellstoffe nach der OP-Bleichstufe sind in Tabelle 12 vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 12

	Komplexbildner	Wasserstoffperoxidmenge [%]	ohne Stabilisierung		Mischung 2	
			2,0	3,0	4,0	2,0
5	Viskosität [ml/g]		864	841	788	892
10	Weißgrad [% ISO]		54,9	60,7	64,1	55,9
	Kappazahl		7,8	6,6	6,0	7,8
					6,6	5,8

Bei gleicher Kappazität des Weißgrads erreicht weniger herabgesetzt, wobei der mit nur 2,0% fach reduziert. Gestigt wird die Viskosität des Zellzusatzes gebliebenen 2

ann im Vergleich zu den Referenzversuchen ohne Stabilisierung eine Verbesserung erzielt werden. Die Viskosität der Zellstoffe wird bei erhöhtem Peroxideinsatz wesentlich in Mischung 2 der Bleichlösung zugesetzt wird. Es kann annähernd das Viskositätsniveau der gebrühten Zellstoffs gehalten werden, obwohl dabei ein um bis zu zwei Kappazitätszahlen reduzierter Weißgrad gewonnen wird. Ohne Stabilisator bleibt und ein Weißgradgewinn um ca. 10 Punkte erzielt werden. Ohne Stabilisator stark herabgesetzt. Der Weißgrad bleibt ebenfalls hinter dem des mit Stabilisator zurück.

Beispiel F

Bleiche von Altpapier

Beschreibung der exemplarisch dargelegten Anwendung

Im Beispiel F wird der Weißgrad durch den Zusatz der Phosphonat-Glucosaminmischung gesteigert, daß der Weißgrad bei der Altpapierbleiche durch den Zusatz der Phosphonat-Glucosaminmischung gesteigert werden kann.

Vorbehandlung

Bleichsequenz A/OP/P

Vor der MC-Peroxid-Bleichstufe wurde die 3%ige wäßrige Faserstoffsuspension bei pH 2 und 30 Minuten behandelt. Anschließend wurde der Faserstoff gewaschen. Die Sauerstoff-Peroxid-Bleichstufe wurde in einem Autoklav bei einer Konsistenz von 10% und einer Temperatur von 90°C durchgeführt. Der wäßrigen Zellstoffsuspension wurden 1,5% NaOH, 2% H₂O₂ und 0,5% MgSO₄ zugesetzt.

MC-Peroxid-Bleichstufe (P)

Die Peroxidbeicichte wurde in Polyethylenbeuteln, die in einem Wasserbad temperiert wurden, durchgeführt. Bei einer Temperatur von 90°C wurde die Faserstoffsuspension bei einer Konsistenz von 10% 90 Minuten lang behandelt. Die alkalische Bleichlösung enthielt 1,5% NaOH und 0,15% MgSO₄ bezogen auf die Faserstoffmenge. Die optischen Eigenschaften wurden nach den genannten TAPPI Standard Methoden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13

	Komplexbildner	Wasserstoffperoxidmenge [%]	ohne Stabilisator		Mischung 2	
			-	0,3	69,0	70,6
55	Weißgrad ISO)		28,1	35,5		
60	Reaktionszeit [min]					

Mit dem Zusatz der Phosphonat-Glucosaminmischung erhält sich der Weißgrad des gebleichten Altpapiers deutlich steigern.

Beispiel G

Bleiche von nach dem sauren Magnesiumbisulfitverfahren aufgeschlossenen Buchenzellstoff

Beschreibung der exemplarisch dargelegten Anwendung

5

Im Beispiel G wird die Mischung dargestellt.

Der Weißgrad des unverarbeiteten Buchenzellstoffs betrug 54,3% ISO und die Kappazahl 12,3.

10

Peroxid-Bleichstufe (P)

15

Die Zellstoffe sparsam und mit deionisiertem Zellstoffsuspension in einem Autoklav 15 Minuten lang behandelt.

Die Ergebnisse der P-

arbeitung mit 2% NaOH und 1,3% H₂O₂ sowie alternativ mit Komplexbildnern versetzt werden. Es ist eine Konsistenz von 10% eingestellt. Anschließend wurde die alkalische Zellstoffkombination gegeben. Diese wurden in einem Hanau Linitest® bei 80°C 90 Minuten behandelt.

20

Die Bleichstufe sind in der Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14

Komplexbildner	ohne Stabilisator	HEDP	Mischung 2	Mischung 4
Komplexbildner	-	0,1	0,1	0,1
Weißgrad (%) ISO	75,7	74,9	77,6	77,5
Rest-H ₂ O ₂ (%)	1,0	0,6	3,2	5,9

25

Während mit dem Zusatz der Bleichstufe 3 und der Kombination von Mischung 3 mit Poly- α -hydroxyacrylsäure der Weißgrad um 2,9% gesteigert und der Restperoxidgehalt im Vergleich zum Blindwert fast verdoppelt wird. Der Zusatz von HEDP zu einer Verschlechterung des Weißgrads und zu einer geringen Reduzierung des Restperoxidgehaltes.

30

Der Zusatz von stabilisierenden Mengen an HEDP führt, bei gleichem Weißgrad, zu einer Verbesserung der verbleibenden Restperoxidmenge.

35

Beispiel H

40

Bleiche von Fichtenzellstoffen bei Verwendung von MgO als Base in Gegenwart von Poly- α -hydroxyacrylsäure

Beschreibung der exemplarisch dargelegten Anwendung

Im Beispiel H wird die Bleiche von nach dem sauren Magnesiumbisulfitverfahren hergestellten Fichtenzellstoff gezeigt.

45

In der EOE-Autoklav, der über einen Autoklavenkopf bei einer Temperatur von 100°C und einem Sauerstoffdruck von 0,4 MPa 150 Minuten lang behandelt. Anschließend wird das Zellstoff mit deionisiertem Wasser gewaschen und erneut zentrifugiert. Es wird die Kappazahl (Zellcheming Merkblatt IV/37/63 u. T246) und der Weißgrad (T217) nach den Test Methoden der Technical Association of the Pulp and Paper Industrie der Vorschriften des Vereins der Papier- und Zellstoffchemiker und -Ingenieure bestimmt.

50

Der Weißgrad des unverarbeiteten Sulfitzellstoffs vor der Bleichstufe betrug 58,2% ISO und die Kappazahl 12,9 und die Viskosität 0,952.

55

Die Ergebnisse der Bleichstufe sind in der Tabelle 15 zusammengestellt.

60

65

Tabelle 15

Komplexbildner	Poly- α -hydroxyacrylsäure			ohne Stabilisator
Komplexbilddnermenge [%]	0,1	0,2	0,3	-
Viskosität [ml/g]	1067	1073	1063	1070
Weißgrad [% ISO]	69,5	70,0	71,1	67,7
Rest-H ₂ O ₂ [%]	10,2	13,6	13,6	3,4

15 Die Ergebnisse zeigen daß der Weißgrad auf gleichem Viskositätsniveau schon durch den Zusatz von 0,1% Poly- α -hydroxyacrylsäure bezogen auf die trockene Faserstoffmasse deutlich verbessert werden kann. Der Peroxidverbrauch kann ebenso deutlich reduziert werden. Trotz des um 10% geringeren Peroxidverbrauchs läßt sich bei dem Zusatz von 0,2% Poly- α -hydroxyacrylsäure der Weißgrad im Vergleich zum Blindversuch — ohne
20 Zusatz des Stabilisators — um 3,4 Punkte steigern.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Stabilisierung von alkalischen Bleichlösungen, die Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und/oder peroxydabsparnde Verbindungen enthalten und unter Sauerstoffdruck drucklos bzw. bei hydrostatischem Druck für die Bleiche von wässrigen Faserstoffsuspensionen zur Papierherstellung oder zur Weiterverarbeitung in der chemischen Industrie genutzter Faserstoffe (Chemiezellstoffe) verwendet werden, dadurch gekennzeichnet, daß man als Stabilisator einzeln oder als Mischung eine Kombination aus dem Komplexbildnertyp 1 bestehend aus Phosphonat und/oder Poly- α -hydroxyacrylsäure, zusammen mit Komplexbildnertyp 2, bestehend aus Oxi- und/oder Polyoxiverbindungen mit 2 bis 7 C-Atomen in der Kohlenstoffkette und/oder Bleiweißderivaten verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Phosphonate Aminotrismethylphosphonsäure, c (ATMP), deren N-Oxide (ATMP-O), Ethylenediamintetraakis(methylenephosphonsäure (EDTMP), deren N-Oxide (EDTMP-O), Diethylenetriaminpentakis(methylenephosphonsäure (DTPMP), deren N-Oxide (DTPMP-O), Tricyclentetraminhexakis(methylenephosphonsäure (TTTHMP), deren N-Oxide (TTTHMP-O), 2-Phosphionobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC), 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und/oder N-(2-Carboxyethyl)-1-aminothan-1,1-diphosphonsäure (CADP) verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Phosphonat-Hauptbestandteil Diethylenetriaminpentakis(methylenephosphonsäure (DTPMP) verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komplexbildner 2 Gluconsäure, Gluconhepturonsäure, jeweils als freie Säuren und/oder Lactone, Zitronensäure und/oder Weinsäure, als Eiweißbürtige Caseine, Kollagen, Eiweißhydrolysat und/oder deren Carboxylierungsprodukte, auswählt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komplexbildner 2 Gluconsäure und/oder Cycloheptansäure auswählt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Poly- α -hydroxyacrylsäure Polymeren mit einem Molekulargewicht zwischen 1.000-100.000, bezogen auf den Gewichtsmittelwert, auswählt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komplexbildner, die Poly- α -hydroxyacrylsäure, die C2-C7-Oxi und/oder Polyoxiverbindungen als freie Säuren und/oder den Alkali-, Erdalkali-, Aminsalze, z. B. als Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Hexaminnamin-, Diethanolamin- oder Triethanolaminsalze verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis zwischen Komplexbildnertyp 1 und 2 zwischen 9 : 5 und 2 : 98 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die freien Säuren, beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis zwischen Komplexbildnertyp 1 und 2 zwischen 5 : 50 und 5 : 95 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die freien Säuren, beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Komplexbildnertypen getrennt eingesetzt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Komplexbildnertypen als fertige Abmischungen einzusetzen sind.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an Komplexbildner, bezogen auf die Faserstoffmasse, die freien Säuren, 0,01 bis 3%, bezogen auf die ofentrockene Faserstoffmenge, beträgt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an Komplexbildner, bezogen auf die Faserstoffmasse, die freien Säuren, 0,05 bis 0,5%, bezogen auf die ofentrockene Faserstoffmenge, beträgt.
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxidverbindung Wasserstoffperoxid ist und in einer Menge von 0,1 bis 15%, bezogen auf die ofentrockene Fasermenge, eingesetzt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxidverbindung in einer Menge von 0,2 bis 5,0% bezogen auf die ofentrockene Fasermenge, eingesetzt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleiche bei einem Anfangs-pH-Wert größer als 10,00 ist, wodurch gekennzeichnet wird.
17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleiche bei einem Anfangs-pH-Wert von 9 bis 13 durchgeführt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 40°C und 140°C beträgt.
19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 70°C und 120°C beträgt.
20. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß — gegebenenfalls nach Magnesiumionenzusatz — die gesetzten Magnesiumionen in einer Menge von bis zu 0,5% erhöht werden.
21. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Faserstoffsuspsension ein Magnesiumsalz zugesetzt wird, das die Menge an zugesetzten Magnesiumionen bis auf 0,5% erhöht.
22. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Faserstoffsuspsion ein Magnesiumsalz zugesetzt wird, das die Menge an Magnesiumionen um 0,01—0,2% erhöht.
23. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart von Peroxidaktivatoren gearbeitet wird.
24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Aktivatoren um stickstoffhaltige Verbindungen handelt.
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltigen Verbindungen Nitrilamin, Di- und Triaminotriethanol sind.
26. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxidstufe vor oder nach einer Ozonbehandlung stattfindet.
27. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxidstufe vor oder nach einer sauren Wäsche stattfindet.
28. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Faserstoffe Zellstoffe, Holzstoffe oder Altpapiere sind.
29. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Faserstoffe hochgereinigter Holzzellstoffe, sogenannte Reinheitsstoffe, zu ihrer Herstellung von Cellulosederivaten und -regeneraten sind.
30. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichlösung silikatfrei ist.
31. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart der Base Magnesiumoxid ohne jegliche Wasserabspaltung gearbeitet und als Stabilisator Poly- α -hydroxyacrylsäure verwendet wird.
32. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly- α -hydroxyacrylsäure in einer Menge von mindestens 1,0%, bezogen auf die ofentrockene Fasermenge, eingesetzt wird.
33. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly- α -hydroxyacrylsäure in einer Menge von mindestens 0,5% bezogen auf die ofentrockene Fasermenge, eingesetzt wird.
34. Mischung bestehend aus organischen Sauerstoff und/oder Peroxid enthaltenden Bleichlösungen für die Herstellung von Faserstoffsuspsionen zur Papierherstellung, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus zwei Typen besteht, Typ 1, bestehend aus Phosphonat und/oder Poly- α -hydroxyacrylsäure, und Typ 2, bestehend aus Oxi- und/oder Polyoxyverbindungen mit 2 bis 7 C-Atomen in der Kette, die mit anderen Eißderivaten, zusammengesetzt ist.
35. Mischung bestehend aus organischen Sauerstoff und/oder Peroxid enthaltenden Bleichlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere der in den vorangegangenen Angaben genannten Merkmale aufweist.

45

50

55

60

65

Leerseite -